



TITLE:

樹枝状成長とアグレゲート成長の 遷移(非線形揺動と秩序化過程,科研 費研究会報告)

AUTHOR(S):

沢田, 康次

CITATION:

沢田, 康次. 樹枝状成長とアグレゲート成長の遷移(非線形揺動と秩序化過程,科研費研究会報告). 物性研究 1986, 45(6): 49-52

ISSUE DATE:

1986-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91904>

RIGHT:

樹枝状成長とアグレート成長の遷移

東北大通研 沢田康次

§1. 序論

成長するパターンその安定性に関する研究は、非平衡物理の中でも特に魅力があるが、まだ理解された部分は少ない。実験室で作られる成長パターンの中で、樹枝状成長とアグレート成長形態は2つの特徴あるものとして各々興味ある物理学の問題を提供している。樹枝状成長とこゝに云うのは、ミクロには単結晶でありマクロには先端が放物線又は回転放物面であって、側枝が周期的に出現するものである。一方、アグレート成長と云うのは、ミクロには原子的配置がランダムであってマクロに見ると構造には単純な周期性はない。又広い中々長さのスケールにおいてランダムであるが、統計的自己相似性を持っている。従って前者はその成長先端の曲率と、側枝の枝の間隔等かゝる様に決まると云う問題が中心問題であり、数式的には偏微分方程式の非線形固有値問題である。一方後者は、何故に統計的自己相似性を持つ形態に成長するか、又その自己相似性を特徴づける指数はかゝる様に決まると云う問題である。

以上のような問題はそれ自身非常に興味ある問題であるが不十分な理解しか得られていない。このような現状は、何々の問題が互いに相補的問題であり互いが分かれば他もよく分ると云う性質のものであり、つまりは両者の関係が理解されなければならぬことを意味している。こゝでは、新しい金属薄膜成長において電解質濃度もしくは両電極間電位差を制御することによって出現するアグレート成長→樹枝状成長の遷移について述べる。

§2 樹枝状成長形態の問題点

原子的には長距離秩序を持ち、先端が放物的で、側枝が規則的に発生する樹枝状成長はどのようにしてその成長形態の安定性を保っているか。この安定性に関する問題は、Ivantsov, Sekerka を経て Langer の "Marginal Stability Hypothesis" を中心として、議論が行われてきた。以下簡単にこれらを概観して問題点をまとめる。

Ivantsov は定常的に成長する回転放物体は、その速度と先端の曲率半径 ρ の積が過冷却によって与えられるある値になりさえすれば、運動系から見たラプラスの方程式を満たしていること、従って ρ が個別には決まらないことを示した。これは Ivantsov が界面の温度一定と境界条件としたことに関係している。つまりこの系には拡散長 $\ell = D/v$ 以外に長さのスケールがなく、通常の成長系では、 ℓ が系に較べて問題外に入っているために、 ρ を選別する機構がないのである。

Sekerka は、平面、球面等の単純な形状を持つ成長界面の不安定性を論じた。界面で温度が局所的に曲率 κ に比例して $d_0 \kappa$ だけ下がる Gibbs-Thomson 条件を用いると、Capillary 長 d_0 が新しい長さのスケールとして系に導入されることになる。熱平衡から求められるこの長さ通常 10^4 程度の大きさで臨界成長核の大きさと手えさるが、

この樹枝状構造を与えるスケールではない。しかし次に述べる機構によってこの境界条件はむしろセミマクロスケールに属する。半周界面を例にとると、この界面が振動し、波長 λ のゆがみを生ずる。新しい界面の位置・温度は、元の界面から長さ λ のスケールで下降している温度端に δ のずれを生ずる。この δ/q 程度温度が上昇するが、曲率 $K \equiv \delta/\lambda^2$ が生じる。Gibbs-Thomson 条件より $d_0 \delta/\lambda^2$ は定数となる。この和が温度上昇が 0 になる付形安定限界を与える臨界波長 $\lambda_c = \sqrt{d_0 q}$ がマクロスケール長になる。Sekerka は半径 R の成長球面の不安定性は $(\lambda_c/R)^2$ によって決まるとを示した。

Langer は、この付形理論と先端・曲率半径 ρ を持つ成長回転対称体に応用して、付形安定性は $\sigma \equiv (\lambda_c/\rho)^2$ によって決まるとを示し、数値計算から σ が小さいとすると Tip-Splitting が起こり ρ が小さくなることを、 $\sigma \equiv \sigma^* (= 0.025)$ を定常的な樹枝状構造に到達する値とみとめた。このことから Langer は付形・非付形結果が σ を自らの σ^* に調節する機構があるとして、樹枝状構造が安定化されていると考え、これを

Marginal Stability Hypothesis と提議した。

従って、樹枝状結晶成長の中心問題は次の様に要約される。

- (1) もしも Marginal Stability Hypothesis が成立するならば、これに λ_c と ρ の表式を代入して $\rho^2 = \text{一定} (D d_0 / \sigma^*)$ となる間隔となり、物質に依るが、過冷却度には依らない。更に、この間隔式は、成長が 2 次元空間にも 3 次元空間でも成立する。これは実験で検証されるであろうか。
- (2) この範囲の σ が発生したときに σ^* に到達するかどうか。また、範囲の σ が発生すると Tip-Splitting が起こるか。又針状成長になるか。現実には、樹枝状成長の形態は、実験で 20-70 度・度・範囲に亘って安定であるからか。
- (3) Tip-Splitting の先端・曲率半径を減少させる有効機構があるか、アフレート・投分れ機構と Tip-Splitting は基本的に同じか。

これに対する現在での理解は：

(1) については 2 次元空間で成長する樹枝状成長について成立することが検証されているが、2 次元的に成長させた樹枝状成長については疑問が示された。(2) については非線形効果による安定化機構の問題であり実験的研究も理論的研究もない。(3) は樹枝状成長が不安定になったときどのような様相状態になるかに関すること、異方性が小さい場合には、アフレートになると考えられているが、流体を用いたアフレート以外には実験はない。異方性が大きいとすると、Tip-Splitting が分かれた先端は、その後元の方向に成長して来た枝にスクリューされて成長が止まり、後者がまた Tip-Splitting するプロセスを繰り返すことが観測されている。このように樹枝状成長に関してモード選択、安定性に関して不明な点が多い。

§3 アフレート成長形態の問題点

ブラウン粒子の拡散・附着によって成長する DLA (Diffusion Limited Aggregate) の

モデルによって開発されたアグリーゲートの研究は、金属葉やエロイドアグリーゲート等の実験系を用いて盛んに行われて来た。例へば金属様の研究ではそのフラクタル次元がDLAのモニテカルロシミュレーションのそれと一致する値を取る事が実証された。しかし、次の様な根本的問題が依然として不叫である。

1) 金属葉の場合でも、フラクタル構造を持つものは系に特有な長さのスケールがないことを意味するが、結晶成長の場合における Gibbs Thomson 条件に対応するものは何であろうか。電析の場合では、曲率によって変化する界面電気の二重層があるとする、これに対応する長さのスケールが導入されることになる。実際、二重液層の界面に成長させた金属葉には最小の長さのスケールが存在する。これは何によって決まっているのだろうか。

2) 金属葉がフラクタルであると言うとき、特徴的なスケールより大きな長さのスケールについて言っているものである。それならば、樹枝状成長の場合も同じに言えるであろう。樹枝状成長も、側枝の間隔以上のスケールを見ると DLA と同じフラクタル次元を持つであろうか。

3) 樹枝状成長の場合には、異方性が大きく、アグリーゲートの場合は異方性が小さいように見える。このことが本当でないことは次第に述べて行くが、しかし出来たパターンに関してはいさように見える。この時、特徴的な長さのスケールがない系において異方性がフラクタル次元に影響するであろうか。平均場理論には異方性は関係して来ないと思われるので 2) の質問に対する答を yes と予想するであろうか。

この様に考えてみると樹枝状成長も考えるときにはアグリーゲートとの関連が又アグリーゲートを考えるときはその逆、この点に浮かび、両者の関連を理解することは重要であることが分かる。

§4 樹枝状成長 - アグリーゲート成長の電析

最近、以前、二重液層界面においておける、 $ZnSO_4$ の 0.25 mm の薄液層において金属葉が成長させることにより、アグリーゲートから樹枝状に成長形が考へられることを見い出した。系の中にカソードがあり、半径 10 cm の Zn のアノードが周りをとりかこむ。この両電極間の電位差 ΔV と $ZnSO_4$ の水溶液濃度 C における成長パターンの相図を Fig 1 に示す。図中 Open Fractal は DLA-like で外に開いたもの (Fig 2a), Homogeneous は Fig 2b Stringy は Fig 2c。これらに囲まれた領域に Dendrite (Fig 2d) がある。ここに見える樹枝状成長は、勿論原子的な長距離秩序を持っていて、それだけに主幹が直線的に伸び、他の構造と明確に区別される。しかしこの金属葉の樹枝状成長は非常に小さいスケールで構造が発達している点で通常のものと異なっている。このようにミクロな異方性が同じ系で電解質濃度を変えるだけで、このような変化することは、この2つの成長形態の安定性を研究するに都合の良い場を提供している。この点を詳しく調らへることによって、§2 と§3 に記した様な問題を解くきっかけとしたいと考えている。

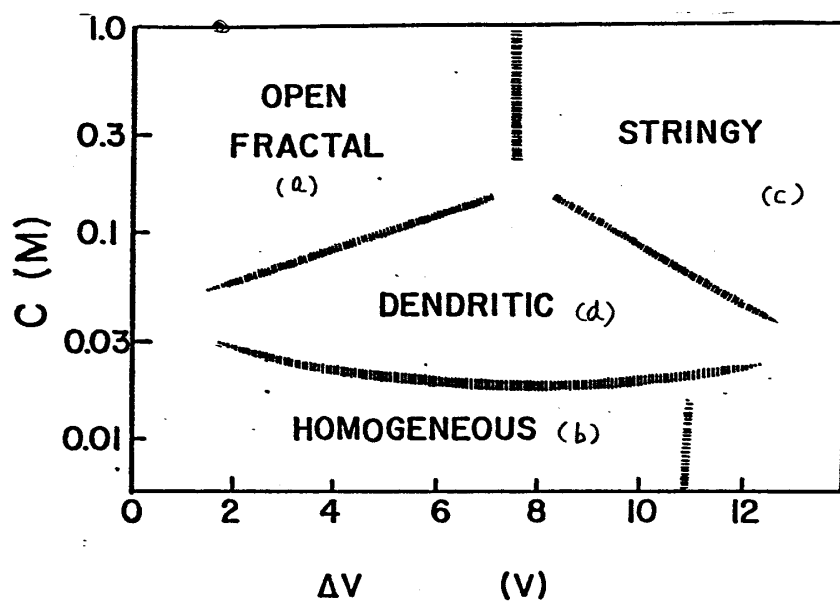


FIG. 1. Phase diagram showing the various types of patterns observed as a function of electrolyte concentration C and applied voltage ΔV .

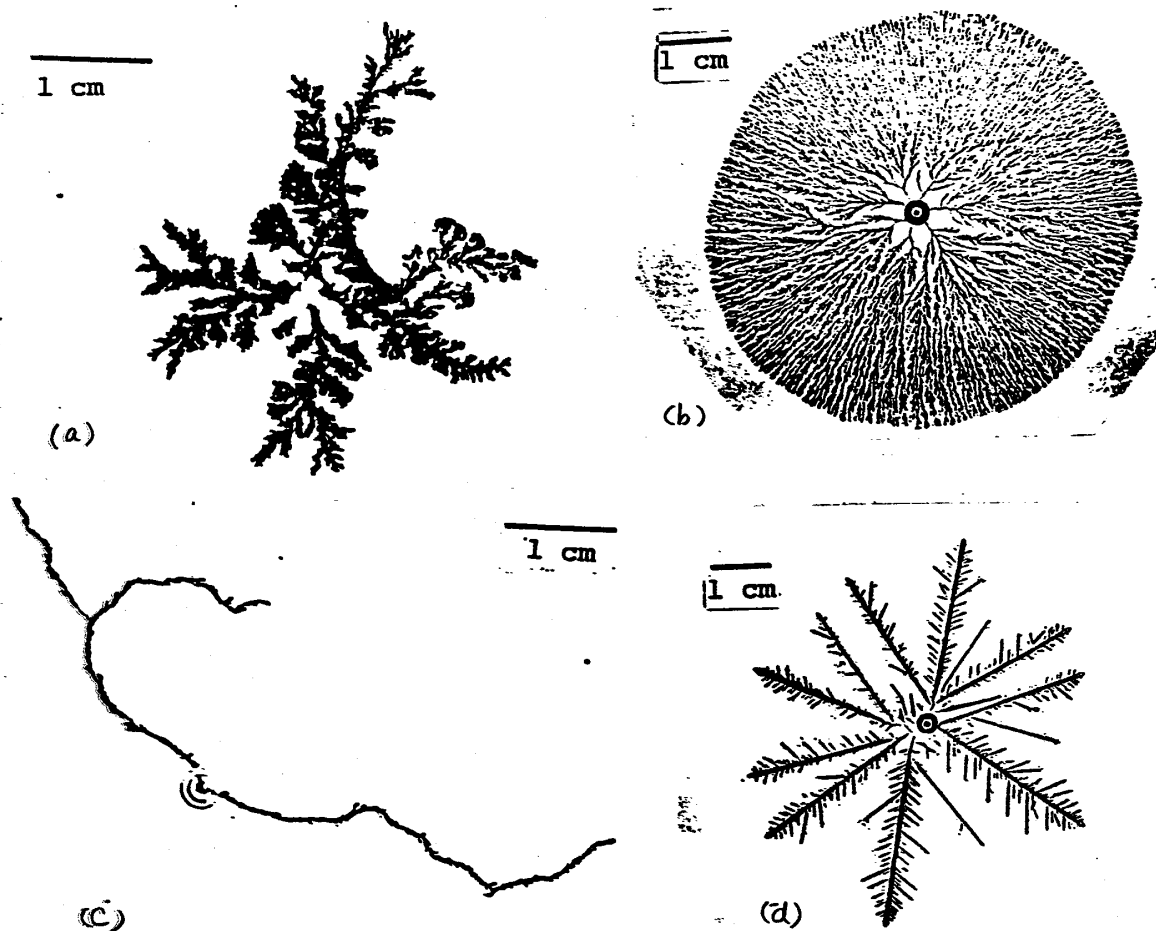


FIG. 2.